

## 無機・物理化学

【問1】オゾン  $O_3$  の化学結合について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

オゾン  $O_3$  は、酸素原子 3 つからなる  の分子で、(A)地球温暖化ガスの1つとして知られる。オゾン中の各酸素原子では、(B)異なるエネルギーの 2s と 2p 軌道からエネルギーの等価な  混成軌道が生じ、 混成軌道は酸素原子間で  結合を形成する。一方、各酸素原子上の混成軌道に関与しなかった 2p 軌道 3 つは、(C)結合性、非結合性および反結合性の 3 つの分子軌道を形成する。これらの分子軌道の一部を占有する各酸素原子からの電子は、全部で  個で、酸素原子間に  結合が生じる。その結果、オゾン分子中の 2 つの酸素間結合長は  ，その結合角は 約  ° である。

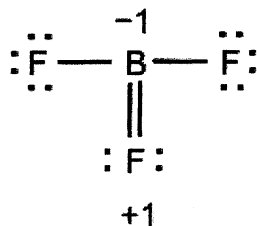
- 1) 文中の  ~  に入る最も適切な語句、または数値を答えよ。  
ただし、   については、以下の選択肢から最も適切なものを選び、答えよ。

<選択肢>

<input type="text" value="ア"/>	:	直線形, 折れ線形
<input type="text" value="カ"/>	:	等しく, 異なり
<input type="text" value="キ"/>	:	60, 90, 120, 180

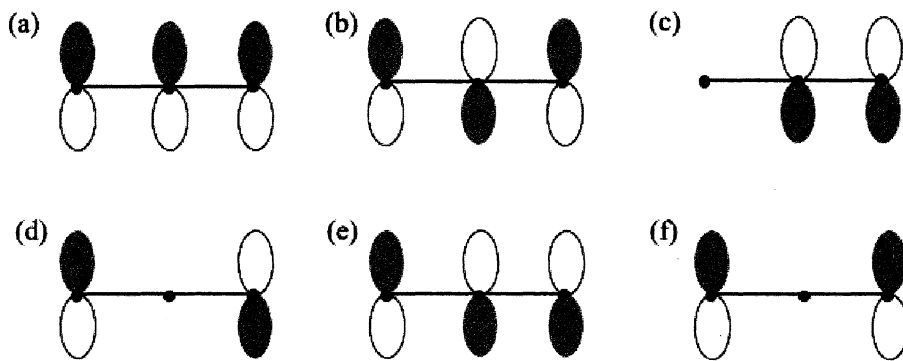
- 2) 例にならって、オゾンのルイス構造を形式電荷とともに示し、共鳴構造の有無についても言及せよ。

例)



- 3) 下線(A)について、地球温暖化は、大気中に含まれるガスが、太陽からの光を地球が吸収・反射して生じた赤外線を再吸収することによる。オゾンが赤外線を吸収できる理由を、量子化学の摂動論の知見をもとに、その分子内結合の性質に着目して説明せよ。
- 4) 下線(B)について、水素原子のシュレディンガー方程式の解では、同じ主量子数  $n$  の原子の原子軌道のエネルギーは同じである。これに対し、酸素原子のような多電子原子では、 $2s$  と  $2p$  の軌道エネルギーが異なる。その理由を、「遮蔽」<sup>しやへい</sup>、「貫入」の語句を用いて説明せよ。
- 5) 下線(C) の3つの分子軌道の概形について、波動関数の節の数に注目して、最も適切なものを、以下の選択肢からそれぞれ1つずつ選び、答えよ。

<選択肢>



注) 図中の黒点は、酸素原子の位置を表す。

- 6) オゾン分子の各酸素原子間の結合の結合次数をそれぞれ求めよ。

【問2】液体 A と B とを混合して得られる溶液に関する文章〔I〕と〔II〕を読み、それぞれ設問に答えよ。解答にあたり必要であれば次の表記記号を用いよ。すなわち  $n$  [mol]: A と B の総量,  $x_A, x_B$ : それぞれ A と B のモル分率,  $R$ : モル気体定数( $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  [K]: 絶対温度である。また計算にあたって  $\ln 2 = 0.69$ ,  $\ln 3 = 1.10$ ,  $\ln 5 = 1.61$  としてよい。

〔I〕混合によって理想溶液が得られる場合、混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{ideal}}$  は  $x_A$  と  $x_B$  で表すことができる。またそこから他の混合熱力学量  $\Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}}$  ( $X: S, H$ )を導出することができる。

- 1) 理想溶液の混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{ideal}}$  を  $x_A, x_B$  の関数として表せ。
- 2) 理想溶液の混合エントロピー  $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{ideal}}$  を求めよ。
- 3) 理想溶液の混合エンタルピー  $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{ideal}}$  を求めよ。

〔II〕混合によって実在溶液が得られる場合、混合熱力学量  $\Delta_{\text{mix}}X$  ( $X: G, S, H$ )の理想溶液との差異を表すため、理想溶液における混合熱力学量  $\Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}}$  との差として定義される過剰熱力学量  $X^E$  を用いる (式(1))。

$$X^E = \Delta_{\text{mix}}X - \Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}} \quad (1)$$

なかでも過剰エントロピー  $S^E = 0$  となる溶液を正則溶液といい、過剰エンタルピー  $H^E$  は式(2)のように表される。

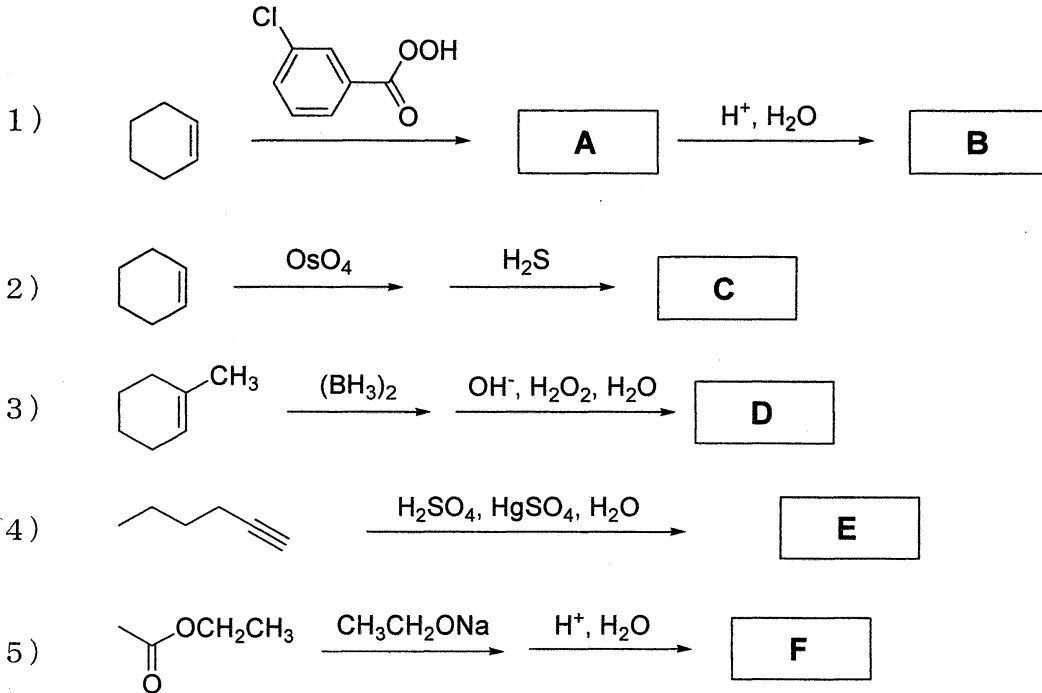
$$H^E = n\zeta RTx_Ax_B \quad (2)$$

ここで  $\zeta$  [-] は A と B との相互作用のエネルギーの大きさを表すパラメータである。

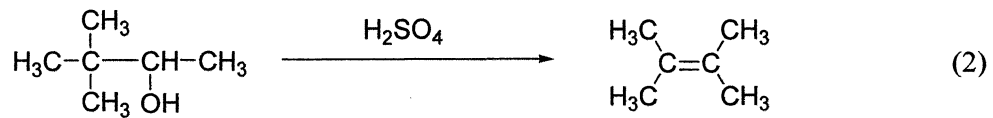
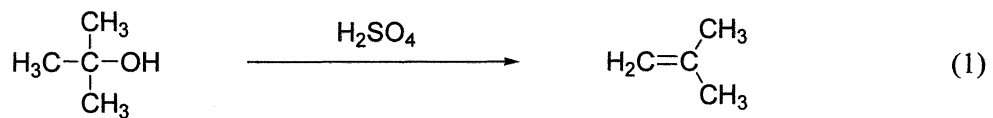
- 4) 正則溶液の混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G$  を  $x_A, x_B$  の関数として表せ。
- 5) いま  $\zeta = 3$  となる A, B を  $x_A = x_B = 0.50$  となるように仕込んだところ、溶液は 2 相に分かれた。その理由を説明せよ。

## 有機化学

【問1】以下の反応で主に生成する化合物 **A**~**F** を化学構造式で書け。シス-トランス異性体のどちらかが選択的に生成する場合は、生成物の立体化学がわかるように書け。ただし、鏡像異性体は区別しなくてよい。



【問2】以下の式(1)~式(3)の反応はいずれもカルボカチオン中間体を経由して進行する。これらの反応の反応機構をそれぞれ書け。なお、反応中間体の構造を示し、電子の動きは巻矢印で示すこと。



【問3】2-ブロモ-2-メチルブタン(**G**)と強塩基であるアルコキシドを反応させると、E2 反応が主に起こり、化合物**H**, **I**が得られた。下図は、化合物**H**, **I**いずれかの $^1\text{H}$  NMR スペクトルである。以下の設問1) ~ 3) に答えよ。

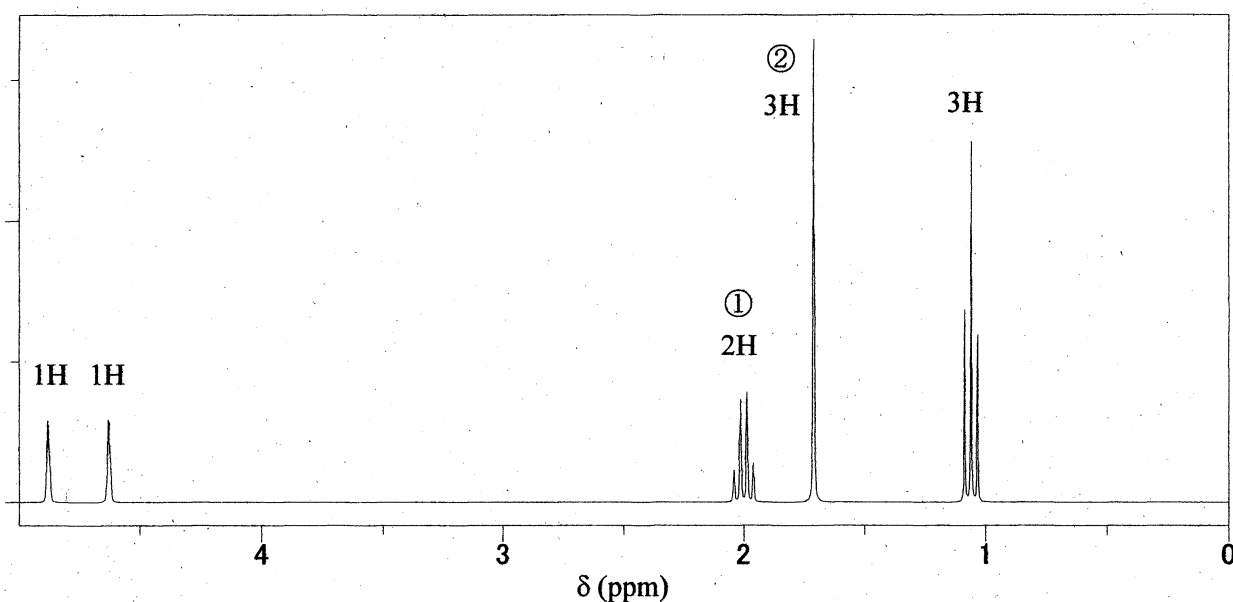
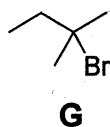


図 化合物**H**, **I**いずれかの $^1\text{H}$  NMR スペクトル

- 1) 塩基としてナトリウムエトキシドを用いると化合物**H**が優先して生成したが、ナトリウム *tert*-ブトキシドを用いると化合物**I**が優先して生成した。**H**, **I**の化学構造式を示すとともに、その理由を書け。
- 2) 図の $^1\text{H}$  NMR スペクトルは化合物**H**, **I**のいずれのものかを答えよ。
- 3) シグナル①および②は該当する化合物のどの水素に由来するのかをそれぞれ答えよ。

## 生物化学

【問1】ポリペプチドの構造に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

(i) ペプチド結合中の C-N 結合の回転は自由ではないので、ポリペプチドの主鎖のコンホメーションは、ポリペプチドを構成する各アミノ酸残基の  $\alpha$  炭素原子の 2 つの単結合 ( $C_{\alpha}$ -N 結合と  $C_{\alpha}$ - $C_{\text{carbonyl}}$  結合) の回転角 (それぞれ  $\phi$  と  $\psi$ ) によって記述できる。ポリペプチド鎖において、どのような  $\phi$  と  $\psi$  の値が立体的に可能かを示すプロットをラマチャンドランプロットという。ポリペプチド鎖内の連続した複数のアミノ酸残基の  $\phi$  と  $\psi$  がそれぞれ一定の値をとるとき、主鎖のコンホメーションは繰り返し構造を示す。ポリペプチドの二次構造は、そのようないくつかの繰り返し構造からなり、そのうち最もよく見られる二次構造は  と  である。両二次構造はともに、 のカルボニル基と N-H 基との間で局所的に形成される  によって安定化されている。 では、ポリペプチド鎖の各アミノ酸残基の N-H 基とそこから  残基離れたアミノ酸残基のカルボニル基との間に  が形成される。この二次構造中では、ラマチャンドランプロットにおける  $\phi$  と  $\psi$  はそれぞれおよそ  $-57^\circ$  および  $-47^\circ$  であり、この部分のポリペプチド鎖は 。一方、 では、ポリペプチド鎖の複数の部分が並んで配置されたときに形成される。この二次構造中では、配置された個々のポリペプチド部分は  と呼ばれ、。多くの球状タンパク質には、 と  の特徴的な組み合わせによる部分構造が存在する。この部分構造のことを  という。

1) 空欄  ~  ,  ,  に当てはまる最も適切な語句または数字を次の語句群 1 からそれぞれ選んで書け。

<語句群 1> 側鎖, 主鎖, N 末端, C 末端,  $\alpha$  ヘリックス, 3 重らせん,  $\beta$  シート, ループ,  $\beta$  ストランド, ファンデルワールス相互作用, 疎水性相互作用, イオン結合, 水素結合, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 立体配置, 超二次構造, サブユニット構造, 一次構造

2) 空欄  と  に当てはまる最も適切な語句を次の語句群 2 からそれぞれ選び、記号 A~D で答えよ。

<語句群 2> A. ランダムコイルの状態をとる ; B. ほぼ完全に伸びた状態をとる ;  
C. ループ状の構造をとる ; D. 右巻きのらせん状の立体構造をとる

3) 下線部 (i) について、ペプチド結合中の C-N 結合の回転が自由ではない理由を述べよ。

【問2】 酵素について記述した以下の文章を読み、設問に答えよ。

(i) 酵素の活性部位は特定の基質分子と相互作用するだけでなく特定の遷移状態の分子とも相互作用し、副生成物を生じにくくしている。キモトリプシンとトリプシンでは、(ii)活性部位のセリン残基が基質を求核攻撃してペプチド結合が加水分解されるが、(iii)トリプシンはキモトリプシンよりもペプチド中のアルギニン残基やリシン残基を優位に認識する。

また、酵素の中には、アミノ酸残基の反応性だけでは触媒が困難な化学反応に対応するため、補因子を利用するものがある。補因子には必須イオンと  と呼ばれる有機化合物があり、さらに  には反応中に変化し活性部位から離れる  と活性部位に結合したままの  がある。

- 1) 空欄 , ,  に当てはまる最も適切な語句を記せ。
- 2) 下線部 (i) において、酵素がより強く結合するのは、基質分子と遷移状態の分子のどちらか、その理由と共に答えよ。
- 3) 下線部 (ii) において、キモトリプシン中にある特定のアスパラギン酸をアラニンに置換すると、セリン残基の求核性が低下し酵素活性は減少することが多い。その理由を述べよ。
- 4) 下線部 (iii) において、その理由を答えよ。

【問3】生体膜に関する以下の文章を読み，設問に答えよ。

生体膜を構成する脂質には，リン脂質，スフィンゴ脂質，コレステロールなどが含まれる。コレステロールは，それ自身では脂質二重層を形成することはできないが，脂質二重層に取り込まれることにより生体膜の流動性を維持する役割をはたす。生体膜には，脂質成分に加えて，タンパク質や糖も含まれている。

- 1) リン脂質と共通のグリセロール骨格に，3個の脂肪酸がエステル結合した化合物の名称を記せ。
- 2) スフィンゴ脂質のなかで，ホスファチジルコリンと同様の親水部をもつ化合物の名称として最も適切なものを，次の語群から選んで一つ記せ。

<語群> スフィンゴシン，スフィンゴミエリン，セラミド，セラブロシド

- 3) 生体膜に含まれるタンパク質の挙動について，流動モザイクモデルに基づき説明せよ。
- 4) 生体膜に含まれる糖の形態として適切なものを，次の語群から選んですべて記せ。

<語群> グリコーゲン，デンプン，糖脂質，糖タンパク質，  
プロテオグリカン，ホモグリカン



【問4】糖代謝に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

動物の体内に吸収されたグルコースは、(i)グリコーゲンとして細胞内に蓄えられる。グルコース 6-リン酸は、ホスホグルコムターゼによって  に変換されたのち、UDP グルコースに変換される。UDP グルコース由来のグルコースが、グリコーゲンシンターゼによって、グリコーゲンの  末端に付加する。一方、(ii)グリコーゲンの分解によって  が生産され、さらにグルコース 6-リン酸に変換される、このグルコース 6-リン酸は、グルコース-6-リン酸イソメラーゼの基質となるほかに、(iii)ペントースリン酸経路で分解されることもある。

- 1)  と  に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。
- 2) 下線 (i) に示すように、グルコースがグリコーゲンに変換される理由の一つは、細胞内にグルコースの単量体が大量に存在すると不具合が生じる可能性があるためと考えられている。その不具合を答えよ。
- 3) 下線 (ii) のグリコーゲンの分解を促すホルモンを二つ答えよ。
- 4) 下線 (iii) に示すペントースリン酸経路の中間体であるリブロース 5-リン酸は、体内で何に利用されることがあるのか、答えよ。

## 化学工学

【問1】図1のように、シート状に成形した湿潤紙（湿潤シート）を連続的に乾燥させるプロセスを考える。この乾燥プロセスに関する以下の文章を読み、設問1) および2) に答えよ。ただし、有効数字は3桁とする。なお、定圧熱容量は温度に依存せず、乾燥中、一定と見なしてよいものとする。

- 1) 含水率  $2.00 \times 10^{-1}$  kg/kg-dry sheet の湿潤シートを質量流量  $2.40$  kg/s,  $25^\circ\text{C}$  で乾燥機に供給して乾燥させる。乾燥機から出てくるシートの含水率と温度は、それぞれ  $5.00 \times 10^{-2}$  kg/kg-dry sheet と  $75^\circ\text{C}$  であった。乾燥機から生じる水蒸気の温度も同じく  $75^\circ\text{C}$  であった。
- 乾燥機から出てくるシートの質量流量 [kg/s] を求めよ。
  - 乾燥機から生じる水蒸気の質量流量 [kg/s] を求めよ。
  - 湿潤紙を乾燥するにあたり、乾燥機から与えるべき熱量  $Q_1$  [W] を求めよ。なお、水の蒸発エンタルピーは  $2.26 \times 10^6$  J/kg とし、水と乾燥シート（含水率0）の定圧熱容量はそれぞれ  $4.20 \times 10^3$  J/(kg·K),  $8.40 \times 10^2$  J/(kg·K) として計算せよ。

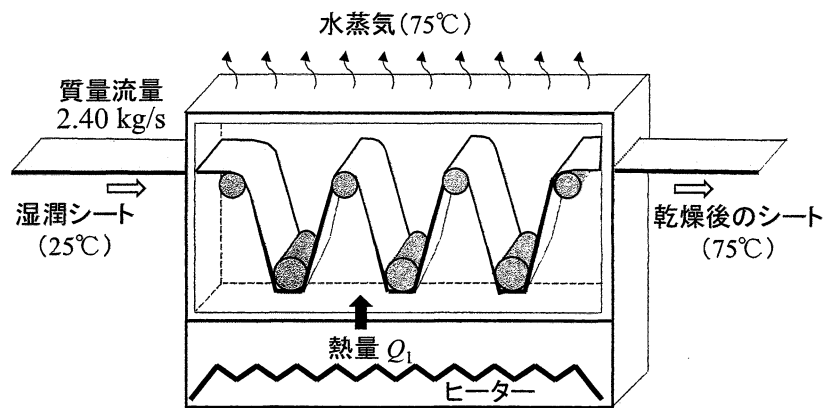


図1 湿潤シート乾燥工程の模式図

- 2) 次に、熱量  $Q_2$  [W] を与えられる別の乾燥機を使って乾燥する。含水率  $2.00 \times 10^{-1}$  kg/kg-dry sheet,  $25^\circ\text{C}$  の湿潤シートを  $2.40$  kg/s の質量流量で乾燥機に供給し、含水率  $\alpha$  [kg/kg-dry sheet],  $75^\circ\text{C}$  の状態まで乾燥させたい。乾燥機から出てくるシートと水蒸気の質量流量をそれぞれ  $\beta$  [kg/s],  $\gamma$  [kg/s] としたとき、含水率、乾燥機から出てくるシートの質量流量、水蒸気の質量流量に関する式を、以下の , ,  に適切な文字式を入れるかたちで答えよ。なお、水と乾燥シート（含水率0）の定圧熱容量はそれぞれ  $C_{p,w}$  [J/(kg·K)],  $C_{p,s}$  [J/(kg·K)] で表し、水の蒸発エンタルピーは  $H$  [J/kg] で表すものとする。

$$\alpha = \frac{\text{ア}}{2H}$$

$$\beta = \frac{\text{イ}}{H}$$

$$\gamma = \frac{\text{ウ}}{H}$$

【問2】物体内に温度勾配があるとフーリエの法則により高温部から低温部に熱の移動が起こる。このことに関して、以下の文章中の空欄 **ア** ~ **ク** に当てはまる適切な語句や数式を答えよ。

フーリエの法則により物体内に熱エネルギーの輸送が生じる熱移動の様式を **ア** 伝熱とよぶ。この場合、単位時間、単位面積あたりに物体内を移動する熱流束  $q$  は、比例係数である **イ** を  $\lambda$ 、温度を  $T$ 、熱流の方向を  $x$  とすると、式(1)で表される。

$$q = -\lambda \cdot \text{ウ} \quad (1)$$

**イ** は、温度や圧力などの物質の状態によって定まる物性値の一つである。物質の三態で **イ** を比較すると、気体の **イ** はもっとも小さく、**エ**、**オ** の順に大きくなる傾向がある。このため、熱を遮断する性能の優れた断熱材には、気体の割合の多い（気孔率の高い）多孔質のものがよく用いられる。一方で、多孔質の断熱材を高温で用いる場合には、**ア** 伝熱よりも **カ** 伝熱が支配的になるため、気孔率の高い断熱材ほど断熱性能が劣る場合があるので、使用にあたっては注意する必要がある。

火炉における炉壁内の熱移動は、フーリエの法則により説明できる。図2に示すように、火炉の炉内から炉外方向に、耐火物、断熱材、鉄皮の順に多層壁を構成しているものとする。このような多層壁内の熱移動の際には、炉壁を構成する部材同士の隙間に空隙が存在することにより、熱移動が妨げられる。この熱移動の抵抗を **キ** 熱抵抗という。

炉内壁温度を  $T_1$ 、耐火物と断熱材間の温度を  $T_2$ 、断熱材と鉄皮間の温度を  $T_3$ 、鉄皮の炉外側の温度を  $T_4$  とし、部材の厚さをそれぞれ  $L_1$ 、 $L_2$  および  $L_3$ 、部材の **イ** をそれぞれ  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  および  $\lambda_3$  とする。各部の温度は時間により変化せず（定常）、炉壁を構成する部材間の **キ** 熱抵抗を無視できるものとする。この場合、炉壁を通過する熱流束  $q$  は、炉壁内外表面の温度差  $\Delta T = T_1 - T_4$  を用いて  $q = \text{ク}$  と表すことができる。

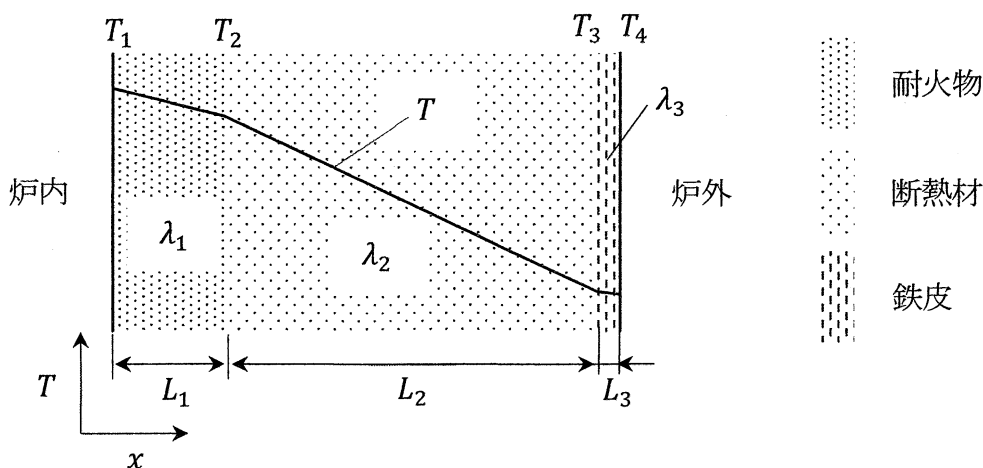


図2 炉壁の模式図